# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

60-032306

(43)Date of publication of application: 19.02.1985

(51)Int.Cl.

H01F 1/04 C22C 38/00

(21)Application number: 58-140590 (71)Applicant: SUMITOMO SPECIAL

METALS CO LTD

(22)Date of filing:

02.08.1983

(72)Inventor: FUJIMURA SETSUO

SAGAWA MASATO MATSUURA YUTAKA YAMAMOTO HITOSHI TOGAWA MASAO

## (54) PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a remarkable improvement on an iHc while maintaining a high (BH) max in FeBr and FeBRM by a method wherein one or more kinds of Dy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm and Yb are contained as R1, wherein heavy rare earth constitutes as a main ingredient as a part of R. in FeBR and FeBRM magnet consisting mainly of light rare-earth such as Nd and Pr as R. CONSTITUTION: When the sum of rare-earth element R1 and light rare-earth element R2 is worked out as R in FeBR, a magnetic anisotropic sintered permanent magnet consisting in atomic percentage of 0.05W5% R1, 12.5W20% R. 4W20% B, and the remainder Fe. However, one or more kinds of Dy, Tb, Gd, Go, Er, Tm and Yb are to be included in R1, the total of Nd and Pr is to be 80% or more in R2, and the remainder is to be consisted of one or more kinds of rare-earth element containing Y other than R1. Also, when the sum of R1 and R2 is worked out as R in FeBRM, a magnetic anisotropic sintered magnet, consisting in atomic percentage of 0.05W5% in R1, 12.5W20% in R, 4W20% in B, one or more kinds of added elements M below the prescribed percentage (however, when two or more kinds of added element are contained, M total quantity is less than the atomic percentage of the added element having maximum value) and the remainder of Fe, is used. However, R1 and R2 are the same as above.

			,
			,

### ⑩ 日本国特許庁(JP)

### ① 特許出願公開

# ⑫ 公 開 特 許 公 報 (A)

昭60-32306

⑤Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

❸公開 昭和60年(1985)2月19日

H 01 F 1/04 C 22 C 38/00 7354-5E 7147-4K

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

の発明の名称 永久磁石

②特 願 昭58-140590

愛出 願 昭58(1983)8月2日

@発 明 者 佐 川 **眞 人 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式** 会社山崎製作所内

⑫発 明 者 松 浦 裕 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式 会社山崎製作所内

母発 明 者 山 本 日 登 志 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式会社山崎製作所内

⑪出 願 人 住友特殊金属株式会社 大阪市東区北浜5丁目22番地

の代 理 人 弁理士 加藤 朝道

最終頁に続く

劈 艇 響

1 . 発明の名称

永久磁石

### 2 . 特許請求の範囲

(1) 下記R<sub>4</sub>と下記R<sub>2</sub>の和をR(希土類元素)と したとき、原子百分比でR<sub>4</sub> 0.05~6%、R 12.5 ~20%、B 4~20%、残部Faから成る磁気異方性 焼錆水久醛石;

但し、RyはOy, Tb, Gd, Ho, Er, Tm, Ybの内一 級以上、RzはNdとPrの合計が80 %以上で、残りが Ry以外の Yを包含する希土類元素の少なくとも一 継。

(2) 下記R<sub>1</sub>と下記R<sub>2</sub>の和をR(希土類元素)としたとき、原子百分比でR<sub>1</sub> 0.05~5 %、R 12.5~20 %、B 4~20 %、下記の所定 %以下の総加元業別の一種以上(但し、N として二種以上の前記経知元素を含む場合は、 N合資は当該添加元素のうち殺大値を有するものの原子百分比以下)、及び残認Feから成る磁気異力性機械次久磁石;

ほし、ReはDy, Tb, Gd, No, Er, Tm, Ybの内一

種以上、 $R_2$ はNdとPtの合計が80 %以上で、残りが $R_1$ 以外の Yを包含する新土類元素の少なくとも一種であり、添加元素》は下記の通り:

T i		3	<b>x</b> .	2 г	<b>3</b> .3	%,
H f		3.3	<b>x</b> .	Gr .	4.5	<b>x</b> ,
H n		5	<b>%</b> .	N í	6	<b>%</b> .
Ta		7	X.	Ge	3.5	X.
Sn		1.5	<b>%</b> .	Sb	1	X.
a'i		5	<b>*</b> .	Мо	5.2	<b>%</b> ,
нь		9	<b>z</b> .	Αl	5	<b>%</b> .
¥	5	5	*	u	5	4

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は高価で資源希少なコバルトを全く使用しない、希土類・鉄系高性膨水久路石材料に関する。

永久 磁石材料は一般家庭の各種質気製品から、 自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺端 末機まで、幅広い分野で使われるさわめて重要な 電気・電子材料の一つである。近年の電気、電子 機器の高性能化・小型化の要求にともない、永久 磁石材料もまた性能化が求められている。

着土類コバルト磁石のような高性能磁石がもっと広い分野で安価に、かつ多量に使われるようになるためには、高値なコバルトを含まず、かつ着土類金属として、鉱石中に多量に含まれているネオジムやプラセオジウムのような軽希土類光米を

中心成分とすることが必要である。

このような希土類コバルト磁石に代る永久磁石材料の試みは、まず希土類・鉄二元系化合物についてなされた。

着土類・鉄系化合物は希土類コパルト系化合物と比べて存在する化合物の種類が少なく、また一般的にキュリー点も低い。そのため、希土類コパルト化合物の磁石化に用いられている鋳造法や粉末治金的手法では、着土頻鉄系化合物においては、従来いかなる方法も成功していない。

グラーク(A. E. Clark) はスパッタしたアモルファス7bFe2 が 4.2° K で 30 kOe の高い保磁力(Hc)を有することを見出し、300 ~ 350℃で無処理することによって窓磁でHc=3.4kOe 、最大エネルギー稜((BH) max ) = 7MGOe を示すことを示した (Appl. Phys. Lett. 23(11), 1873, 842-845)。

クロート(J. J. Croat) 等はNd, Prの軽新出頻 元素を用いたNdFe及びPrFeの超芯冶リポンがHc= 7.5 kOe を示すことを報告している。しかし、3r

は 5kG以下で(BH)max は 3~ 4 NGOe を示すにす ぎない (Appl. Phys. Lett. 37, 1880, 1098, J. Appl. Phys. 53, (3) 1982, 2404-2406) .

このように、予め作成したアモルファスを熱処理する方法と超級治法の二つが、希土類・鉄系磁石を得る最も存留な手段として知られていた。

しかし、これらの方法で得られる材料はいずれ も確膜又は確帯であり、スピーカやモータなどの 一般の磁気回路に用いられる磁石材料ではない。

さらにターン(N. C. Koon)等はLaを加えることによって重希上類元素を含有したFaB 系合金の超急治リボンを得て、(Fe<sub>set</sub>B<sub>sit</sub>)<sub>vA</sub> Th<sub>oot</sub>Le<sub>o,vf</sub> の組成のリボンを無処理することにより、Hc = 9k0e に遂することを見出した(Br = 5 kG、Appl、Phys、Lett. 38 (10), 1881, 640-842)。

カバコフ ( L. Kabacoff )等は、FeB 系合金でアモルファス化が容易になることに注目し、  $(Fa_{ax} B_{a,2})_{t-x} P_{Tx}$  (  $x=0\sim0.3$  原子比) の組成の坦海和リボンを作成したが、衰温でのHcは数0e

のレベルのものしか得られなかった(J. Appl. Phys. 53 (3) 1982, 2255 ~2257)。

機近、永久磁石はますます過端な環境一たとえば、磁石の薄数化にともなう強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い逆磁界、これらに加えて機器の高速化、高負荷化により高温度の環境一にさらされることが多くなり、多くの用途において、特性安定化のために、一般の高保磁力化が必要とされる。(一般に永久磁石のilla は

特爾昭60- 32306(3)

製度上昇にともない低下する。そのため変複におけるiHo が小さければ、永久破石が高温度に舞されると波磁が起こる。しかし、変遷におけるiHo が十分高ければ実質的にこのような波磁は起こらない。)

フェライトや希土類コバルト磁石では、高保磁力化を図るため、添加元素や異なる組成系を利用しているが、その場合一般に飽和磁化が低下し、(BII) max\_も低い。

本類明はかかる従来法の欠点を解消した新規な 永久磁石ないし避性材料を提供することを基本的 目的とする。

かかる観点より、本発明者等は先にR-Fe二元系をベースとして、キュリー点が高く、且つ宮温付近で安定な化合物磁石を作ることを目標とし、多数の系を探った結果、特にFeBR系化合物及びFeBR》系化合物が磁石化に最適であることを見出した(特顧昭57-145072、特顯昭57-200204)。

ここでRとはYを包含する希土類光楽の内、少なくとも一種以上を示し、特にNd。Prの軽希土類

元素が望ましい。B はホウ素を示す。N は Ti, Zr, Hf, Cr, Nn, Ni, Ta, Ge, Sn, Sh, Bi, No, Nb, Ai, Y, Wの内から選ばれた一種以上を示す。

このFeBR系磁石は実用に十分な300 ℃以上のキュリー点を有し、且つ、R-Fe二元系では従来成功していなかったフェライトや希上期コバルトと同じ粉末冶金的手法によって得られる。

またRとしてNdやPrなどの資素的に豊富な軽希 土類元系を中心制成とし、高価なCoやSmを必ずし も含有せず、従来の希土類コバルト磁石の最高特 性((BH)max-31MGDe)をも大幅に越える(BH)max 36MGOe以上もの特性を有する。

さらに、本発明者等はこれらFaBR系、FaBRN 系化合物磁石が従来のアモルファス種膜や超急冷りボンとはまったく異なる結晶性のX 線囲折パターンを示し、新規な正方晶系結晶構造を主相として対することを見出した(特顯昭58~94878)。

木発明はさらに、前述のFeBR及びFeBRM 系磁石 において得られる関等又はそれ以上の最大エネル ギー積(BH)max を保存したままでiAc を向上せし

めることを具体的目的とする。

本発明によれば、R としてNdやPrなどの軽着土類を中心としたFeBR及びFeBRM 系礎石に、R の一部として監看上類を中心としたR<sub>1</sub>としてDy。Tb。Gd、Ho、Er、Ta、Ybの少なくとも一種を含有することによって、FeBR系、FeBRM 系において高い(BH)max を保有したままiHo を携躍的に向上せしめた。

即ち、本発明による永久磁石は次の通りである。

FeBR系において、下記者上類元素R<sub>1</sub>と軽 希上類元素 R<sub>2</sub>の 和 を R としたとき、原子百分比で R<sub>1</sub> 0.05~5 %、 R 12.5~28%、 B 4~20%、 残 部 Feより敗る磁気異方性焼結永久磁石;

但しR1はDg, fb, Gd, Ho, Er, To, Ybの内〜積以上, R2はNdとPrの合計が80%以上で残りがR1以外のY を包含する希土類元素の少くとも一種。

FOBRN 系において下記R(とR2の和をR としたとき、原子百分比でR1 0.05~5 %, R 12.5~20%, B 4~ 20%, 下記の所定 8 以下の添加元義 1 の一 極以上(但し、8 として二種以上の前記絲加元素を含む場合は、8 合義は治該絲加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、 及び残部 Peより成る磁気異方性機結磁石;

但しB<sub>1</sub>はDy. Tb. Gd. Ha, Er, Tm. Ybの内…報以上、R<sub>2</sub>はNdとPrの合計が80%以上で、残りがR<sub>1</sub>以外のY を包含する希土朝元繁の少くとも一種であり、添加元素H は下記の通り:

Ti	3	<b>%</b> ,	Zr	3.3	<b>x</b> ,
ĦГ	3.3	Í.	€ r	4.5	<b>x</b> ,
M n	5	¥,	N i	6	<b>%</b> .
Ta	7	<b>%</b> .	G e	3.5	%,
Sπ	1.5	<b>%</b> ,	Sb	1	×.
B i	5	<b>x</b> ,	M o	5.2	X,
NЪ	9	<b>4</b> .	Αl	5	<b>x</b> .
٧	5.5	%,	W	5	¥ .

また、最終製品中に含有される代表的な不納物 の許容限度は下記の数値以下とする:

Cu 2 % C 2 % P 2 % Ca 4 %

Mg 4%, 0 2%,

S; 5%, S 2%、但し、 不純物の合計は 5%以下とする。

これらの不統物は原料または製造工程中に悪入 することが予想されるが、上記限界量以上になる と特性が低下する。これらの内、Siはキュリー点 を上げ、また耐食性を向上させる効果を有する が、5%を越えるとige が低下する。Ca、Rata R 原 料中に多く含まれることがあり、またige を増す 効果も有するが、製品の耐食性を低下させるため 多量に含有するのは望ましくない。

上記組成による永久磁石は、最大エネルギー積(BH)sax 20MGOe以上を有したまま、保磁力iNo 10 kGe以上を有する高性能磁石が得られる。

以下に本発明をさらに詳述する。

FeBR系融石は前述の通り高い (BH) max をおするが、iNc は従来の高性能磁石の代表である Sa<sub>2</sub> Com 型磁石と同等程度 (5~10kOa) であった。

。 これは強い被避界を受けたり、程度が上昇する ことによって被離されやすいこと、即ち安定性が 良くないことを示している。磁石のiHc は一般に 温度上昇と共に係下する。例えば前述の30ME0e級 のSa<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> 型磁石やFeBR系磁石では190 °C ではお よそ 5 kOe程度の値しか保有しない。(炎4)

電算機用磁気ディスクアクチュエータや自動車 用モータ等では強い被磁界や温度上昇があるため、このようなidoでは使用できない。高温においても尚一時の安定性を得るためには濫觴付近でのidoの値をもっと火きくする必要がある。

また、室観付近においても、磁石の時間経過に よる劣化(総時変化)や衝撃や接触などの物理的 な健気に対しても一般的にike が高い力が安定で あることがよく知られている。

以上のことから、本類明表部はFeBR成分系を中心に更に詳しい検討を行った結果、希土類元素中のDy、Tb、Gd、Ho、Ec、Tm、Ybの一種以上と、NdやPrなどの軽着土類元素等を組合わせることによって、従来FeBR系磁石では得られなかった高い保磁力を得ることができた。

· 型に、本発明による成分系では、ilic の増大の

みならず、複磁曲線の角形性の改善、即ち(BH)max の一筋増大の効果をも其側することが料った。

なお木苑明省等はFeBR系融石のillo を増大させるために様々の検討を行った結果、以下の方法が 行効であることを既に知った。即ち、

- (1) R 又はB の合有最を多くする。
- (2) 添加元素 H を加える。(FeBRM系 磁石)

しかしながら、R 又はB の含有量を増加する方法 は、お々iHc を増大するが、含有量が多くなるに つれてBrが低下し、その結果(BH)max の値も低く なる。

また、添加元素 N も life 増大の効果を有するが、添加量の増加につれて (Bli) ma x が低下し飛躍的な改善効果には繋がらない。

本発明の永久磁石においては、底角上類元素Ri の含有と、R2としてNd。Prを主体することと、さ らにR、Bの所定範囲内の組成とに逃づき、特に、 時効処理を施した場合のiNc の増大が顕著であ る。即ち、上記特定の組成の合金からなる磁気異 方性焼結体に特効処理を施すと、Brの値を損ねることなくiRc を増大させ、さらに減磁曲線の角形性改善の効果もあり、(BH)max は同等かまたはそれ以上となり、その効果は顕著である。なお、R、Bの範囲と、(Nd+Pr)の量を規定することにより、時効処理前においてもiHc 約10k0e 以上が遠成され、R 内におけるBLの所定の含有により時効処理の効果がさらに著しく付加される。

即ち、木発明によれば(BH)max 20MGDe以上を保有したまま、iHc 10kOe以上で示される十分な安定性を兼ね備え、従来の高性能磁石よりも広範な用途に適用し得る高性能磁石を提供する。

(BH) max,iAc の最大値は各々38.4 NGOe (後途数3. No.18). 20 kOe以上(表2、No.8、表3、No.14,22,23)を示した(ここで、Ho 20kOe以上とは、通常の電磁石タイプの減磁特性試験器では、測定できなかったためである)。

本発明の永久破石に用いる8 は、R<sub>4</sub>とR<sub>2</sub>の和より或るが、R としてY を包含し、Nú、Pr. La. Co. Ta. Dy. So. Er. Eu. So. Gd. Po. To. Yb. Luの希土類元素である。そのうちRiはDi. Tb. Gd. Ho. Br. Ta. Ybの七種のうち少なくとも一種を用い、Riは上配七種以外の希土類元素を示し、特に軽希土類の内NdとPrの合計を86%以上包含するものを用いる。

これらR は純希士如元素でなくてもよく、工業 上入手可能な範囲で製造上不可避な不納物(他の 希士如元素 Ca, Mg, Fe, Ti, C, O 等)を含有す るもので差支えない。

B (ホウ米) としては、純ポロン又はフェロボロンを用いることができ、不純物としてAl. Si. C 等を含むものも用いることができる。

R1 0.2~3 %, R 13 ~18 %, B 5~11 %, 残都 Feの組成は最大エネルギー験(BH)max 30MGOe以上

安定性が特に要求される用途にはiHo が高いほど、すなわち Riを多く含有する力が有利であるが、しかしRi を構成する元素は希土類鉱石中にもわずかしか含まれておらず、大変高価である。従ってその上限は 5% とする。5 量は、4% 以下になるとiHo が10 k0e以下になる。また5 量の増加もR 最の増加と同じくiHo を増加させるが、Brが低下していく。(BH) mas R 20 NGOe以上であるためには5 20 %以下が必要である。

最加光紫光はHoを増し、繊酸曲線の角形性を増す効果があるが、一方その総加量が増すに従い、Brが低下していくため、(BH) max 29MGOe以上を有するにはBr 9kG以上が必要であり、添加量の各々の上限は先速の値以下と定められる。2 種以上の名を添加する場合の名合計の上限は、実際に添加された当該名元素の各上限値のうち最大値を有するものの像以下となる。例えばTi, Ni, Nbを添加した場合には、Moの 8 な以下となる。H としては、V, Nb、Ta, No, W, Cr, Alが好ましい。

太発明の永久微石は焼粕体として得られ、その

を示し、好ましい範囲である。

また、RiとしてはDy、Thが特に留ましい。

R の量を12.5% 以上としたのは、B がこの提よりも少なくなると本系合金化合物中にFeが折出して保健力が急激に低下するためである。R の上腰を20 %としたのは、20 %以上でも保健力は10 k0e 以上の大きい 値を示すがBrが係られなくなるからである。

Rtの量は上述Bに優換することによって捉えられる。Rt 磁は変2、No.2 に示すように優か0.1 %の避換でもHcが増加しており、さらに減強曲線の角形性も改善され(BH) max が増加していることが判る。Rt 量の下限値はiHc 増加の効果と(BH) max 増大の効果を考慮して0.05% 以上とする(第2 図 後 紙)。Rt 量が増加するにつれて、IHc は上昇していき(変2, No.2 ~ B)、(BH) max は0.4 %をピーケとしてわずかずつ狭少するが、例えば 3 %の凝換でも(BH) max は 30 MGOe以上を示している(第2 図 後 照)。

平均結晶粒径は、FeBR系において 1~80μm, FeBRN系において 1~30μm の範囲にあることが 販要である。焼結は 800~1200℃の機度で行うことができる。時効処理は焼結後 350℃以上当該焼 結温度以下、好ましくは 450~ 800℃で行うことができる。焼結に供する合金粉末は0.3 ~80μm ( 好ましくは 1~40μm, 特に好ましくは 2~20μm)の平均程度のものが適当である。これらの 焼結条件等については、すでに何一出顧人の出願に係る物顧昭50-88372号、58-90038号に開示されている。

以下本発明の態機及び効果について実施例に従って説明する。試料はつぎの工程によって作成した。

(1) 合金を高周波溶解し、水溶鋼約型に鉄造、 出路原料はFeとして純度98.8 %の電解鉄、B と してフェロボロン合金(18.38 % B. 5.32 % Al. 0.74 % Si, 0.93 % C、残部Fe)、R として総 度 99.7 % 以上( 不純物は主として他の看土類 金属) を使用。

特際昭60~ 32306(6)

- (2) 粉砕 スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉砕し、次いでボールミルにより3時間微粉砕(3~10μm)。
- (3) 磁界(10 k0e) 中配向・成形(1.5 t/cm'に て加圧)。
- (4) 焼結 1000~1200℃ 1時間Ar中、焼結核 放冷

得られた試料を加工研摩後、電磁石型の磁石特性 試験によって磁石特性を調べた。

型海侧1.

8 として、Ndと他の希上類元素とを組合わせた 合金を作り、上記の工程により磁石化した。 結果 を表しに示す。希上類元素Rの中でも、No.6~ 3 に示すように Cd、Ho、Er、Yb等、 iRc 改善に特に 顕著な効果を有する元素が存在することが判っ た。なお、No.\*1 ~\*5は比較例を示す。

### 実施例 2

Nd、Prを中心とした軽荷出類元素に、実施例1 で挙げた石上類の種類及び含有量をもっと広汎に 遊び、前述の方法で磁石化した。さらに、一層の

No.\*1)に比べてiNo が十分高くなっている機子が判る。

節 4 図には木発明によって得られた Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy (表 2, No.7)の20℃及び 100℃のB-H 減酸曲線を示す。

第1図の30 MGO a 級希土類コバルト酸石の酸磁 曲線と比較すると第4図の本発明合金の場合は第 2象限においてB-H カーブは 100℃でもほぼ直線 のまま維移している。これは、B-H カーブがパー ミアンス係数(B/B) = 1 付近で配折している第1 図の希土類コパルト磁石の例に比べて、20℃においても、100℃においても外能からの破磁界等に 対してより安定であることを示す。

さらにこの2種類の磁石の安定性を具体的に比較するため、パーミアンス係数(B/H) が0.5,2。4 付近の試料を作成して、着磁後大気中で 100℃ 1時間の条件で暴露テストを行ない、電源に戻して波磁確率を測定した。結果を第5 図に示す。

「木発明磁石は従来磁石と比較して十分な安定性 を有することが示される。 iBo 増大効果を持たせるため、600 ~ 700℃× 2 時間、Ar中において無処理を施した。結果を表 2 に示す。

表 2、No. \* 1 は海土類としてNdだけを用いた比較例である。No. 2~8 はDyをNdに羅接していった場合を示す。Dy是の増加に伴ないiAc は次勢に増大してゆくが(BB) max は 0.4 % Dyのあたりで最高値を示す( 第 2 図参照)。

第2図(横軸 los スケール)によれば、Byは 0.05 %から効果を示し始め、0.1 %,0.3 %と増大に併いiHcへの効果を増す。Gd(No.10)、Ho(No.8)、Tb(No.11)、Er(No.12)、Yb(Na.13)等も同様の効果を有するが、Dy、TbはHc増大に効果が特に顕著である。Ryの内、Dr、Ta以外の元素も10 k0eを十分に超えるiHc を有し、高い(BH)max を有する。(BH)max と有する磁石材料はこれまでにない。

第3例に與型的なiHc を有する3 % Dy( 表2. No.8)の減酸勘線を示す。Fe-B-Nd 系の例( 数2.

一般に破石を高温に暴露してその設健の様子を 截る方法は、 室器での安定性(絡時変化)の加速 テストの一方法としても知られており、 この結果 より、 木発明磁石は窓温でも十分な安定性を有し ていることが予想される。

### **速旋例3**,

添加元素 \* として、純度 39 \*の Ti、 No、 Bi、 Mn、 Sb、 Ni、 Ta、 Sn、 Ge、 38 \*の W 、 39.8 \*の Ai、 85 \* \$の Ni、 また V として 81.2 \*の V を含む フェロ パナジウム、 Nbとして 67.6 \*の Nbを含む フェロニオブ、 Crとして 61.8 \*の Crを含むフェロ クロム および 2rとして 75.5 \* の 2rを含むフェロ ジルコニウムを使用した。

これらを前記と同様の方法で合金化し、さらに 500~ 700℃で時効処理を行なった。結果を嵌る に水す。

FeBR系に張加元器 N を加えたFeBR N 系合金についても、本発明は十分に Ho 均大の効果を持つことが確かめられる(例えば、嵌3、 No. 15 と 28、No. 18 と 30、No. 13 と 31とを比較)。

表

1

M	۵.	, 組 成	iHc(k0e)	Br (kG)	(BH) zez (MGCe)
*	1	Fe-88-15Nd	7.3	12.1	32.1
*	2	Fe-8B-14Nd-2Y	8.8	11.8	31.8
*	3	Fe-88-10.5Nd-4.5Ce	5.7	10.7	22.4
ż	4	Fe-8B-10.5Nd-4.5Pr	8.9	11-4	28.9
¥	5	Fe-8B-14Nd-1Sm	5.4	12.3	27.0
	6	Fe-88-10.5Md-4.5Yb	10.4	11.7	27.4
	7	Fe-8B-10.5Md-4.5Er	8.8	10.8	25.8
	8	Fe-8B-10.5Md-4.5Gd	11.4	10.3	25.0
_	8	Fe-8B-10.5Md-4.5Ho	14.3	10.1	23.9

\* 本発明でない合金

表 2 - (1)

Na.	組 広	iHc(kOe)	Br(kG)	(BH) mess (MGOe)
* 1	Fe-88-15Nd	11.4	12.3	34.0
2	Fe-8B-14.9Md-0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8B-14.8Nd-0.2Dy	12.0	12.6	36.2
4	Fe-8B-14.8Md-0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-88-14.2Md-0.8Dy	18.1	12.0	34.2
θ	Fe-8B-13.8Md-1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy	18.6	11.7	31.5
8	Fe-68-12Nd-3Dy	> 20	11.4	30.3
8	Fe-88-13.5Md-1.5Ho	13.8	i1.85	33.8
10	Fe-88-13.5Nd-1.5Cd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8B-13.5Nd-1.5Tb	18.3	11.3	33.2
12	Fe-88-13.5Nd-1.5Er	14.8	11.5	31.0
13	Fe-8B-13.5Nd-1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe-6B-6Md-7Pr-1.5Dg	18.3	11.2	25.2
15	Fe-108-13Pr-1.5Dy	17,6	10.8	26.1
18	Fe-108-10Nd-3Ce-2Dy	11.8	10.2	24.9
17	Fe-10B-11Nd-2La-1Dy-1Gd	14.2	10.7	25.5
18	Fe-3.58-15Nd-3Dy	5.6	9.2	18.5
18	Fe-108-9.5Md-2Dy	< 5	< 5	< 5
50	Fe-10B-30Md-1.5Dy	13.0	< 5	< 5
21	Fe-308-15Nd-2Dy	12.2	< 5	< 5

波 3 -- (1

No.	観 蹴	iHc(k0e)	Br(kG)	(BH)max (MGDe)
1	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy	18.6	11.7	31.6
2	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-17i	17.2	i1.8	32.1
3	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Zr	13.9	11.6	31.8
4	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Hf	13.0	11.9	30-0
5	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Gr	17.8	11.2	28.5
8	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Mn	17.8	11.1	28.8
7	Fe-88-13.5%d-1.5Dy-1%;	12.4	11.3	30.0
8	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1Ta	18.8	11.6	31.4
9	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Ge	15.8	11.3	29.7
10	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1Sn	12.8	10.7	28.7
11	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1Sb	17.3	9.6	21.5
12	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1B1	12.8	11.6	31.2
13	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1No	17.8	11.5	30.7
14	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.8	32.3
15	Fe-88-13.5Md-1.5Dy-1Al	18.4	11.6	31.4
18	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1V	18.7	11.5	. 31.0
17	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-JW	19.0	11.4	30.8
18	Fe-88-12.5Nd-1.5Dy-1Nb	17.4	11.9	33.0
βį	Fe-78-13.5Nd-0.4Dy-1Nb	12.8	12.8	38.4
20	Fe-7B-12.5Md-1.5Dg-1Mb	18.9	12.3	35.4

深 3 - (2)

Na.	組成	iHo(ktie)	Br(kG)	(BH) mass (MGC)e)
21	Fe-88-11.5Nd-1.5Dy-1Nb	16.3	12.2	34.8
22	Fe-78-13.5Kd-1.5Dy-1A	> 20	11.2	30.2
23	Fe-78-14.5Md-1.5Dy-1Nb	> 20	11.3	30.8
24	Fe-78-13.5Kd-1.5Dy-1V	17.9	11.85	32.4
25	Fe-88-13.5M1-1.5Dy-1W	18.8	11.45	31.4
26	Fe-78-16.2Nd-0.8Dy-1Nb	17.2	11.0	28.8
27	Fe-8B-13.5Md-1.5Dy-1Si**	)3.6	11.5	30.8
28	Fa-8B-13.5Md-1.5Dy-1S **	14.0	12.1	34.2
* 29	Fe-88-15NG-1A1	11.8	11.7	31.2
± 30	Fe-8B-15Nd-1Nb	12.2	11.8	32.7
81	Fe-8B-15Nd-1No	12.0	11.9	23.8

住: \*\* は!! 以外の元素

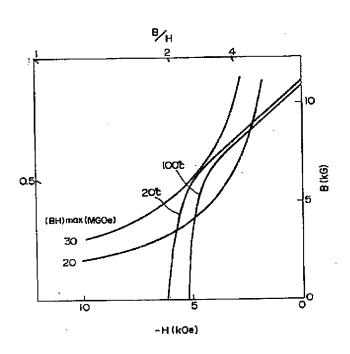
	查 温 (22°C)		1 <b>00 °C</b>	
	iKo(kOe)	(BH)max (MCOs)	ilic(MDe)	(BH) pear (MGOs)
RCo(2-17型) 磁石	8.2	29.3	5.2	26.4
Fe-88-15Nd	31.4	34.0	5.8	26.8
Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy	18.6	31.5	8.8	27.0

### 4. 図面の簡単な説明

第1 図は、R-Co 軽石の B-H 滤磁曲線 (20 °C、100°C) をパーミアンス振数B/H と共に示すグラフ、第2 図は、本発明の一実施例においてDy でNdを避決した場合のiHo(kOe)及び (BH) max (MGOe) の変化を示すグラフ( 機軸 108スケール、 x はDyの原子》)、第3 図は、本発明磁石の B-H 減磁曲線を示すグラフ、第4 図は、本発明磁石の B-H 減磁曲線(20°C、160°C) をパーミアンス係数B/H と対応に示すがラフ、第5 図は、本発明磁石と Sm₂ Com 複磁石を大気中 100°C X I hr 最新後、室艦に戻した跡の減速率を示すグラフ(横軸パーミアンス係数B/H、108 スケール)、を失々示す。

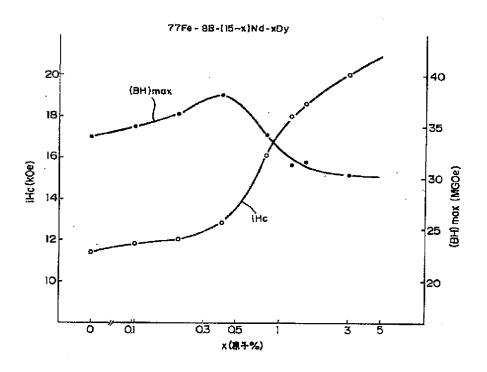
出願人 住友特殊金属株式会社 代理人 弁理士 加 華 朝 道

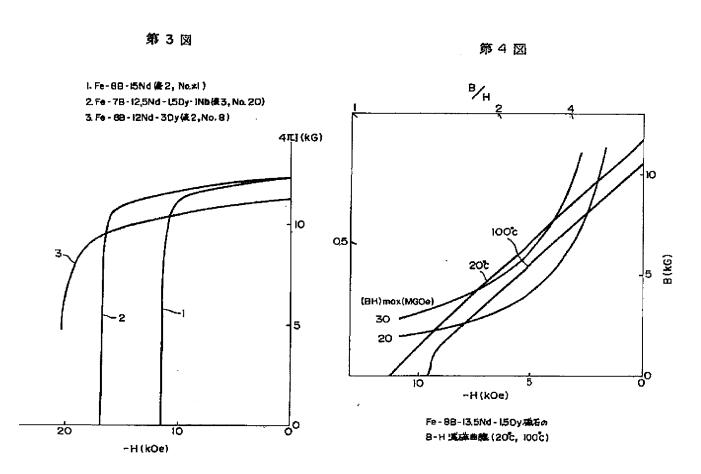
# 図面の浄費(内容に変更な**し)** 第 | 図

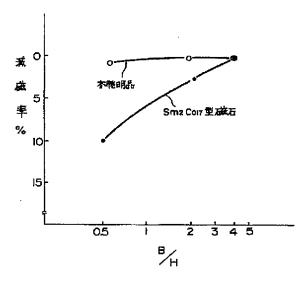


R-Co藏面-B-H滨磁曲縣 (20℃,100℃)

第2図







100c×lhr大気中裏動物、室温に戻した時の減び降率

第1頁の続き ⑫発 明 者 戸 川 雅 夫 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住友特殊金属株式 会社山崎製作所内

特際昭60- 32306(11)

#### 手 続 補 正 書 (自発)

手統 補 正 帯 (自発)

昭和58年9月20日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示

昭和58年特許顧第140590号 (昭和58年8月2日 山脈)

2 発明の名称

永久礎石

3 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名 住友特殊金属株式会社

4 代理人

住所

〒105 東京都港区 超新橋1丁目12番6号 直士アネックスピル4階間話(03)508-0295

近名

(8081) 弁型士加 藤 朝 道

5 補正により増加する発明の数

6 補正の対象

图面

7 補正の内容

図面の浄書(内容に変更なし)



- 1 ・明細書の発明の詳細な説明の標を次の通り補 正する。
  - (1) 第5頁第13行目に
- 「(FeO.82<sup>B</sup> O.18)O.8 TbO.08<sup>La</sup>O.08」とあるを 「(FeO.82<sup>B</sup> O.18)O.8 TbO.05<sup>La</sup>O.05」と補正す
  - (2) 第8 頁第8~9 行目に「軽希土獺元系」と あるを「軽和土類元楽」と補正する。
  - (3) 第 1 4 頁第 2 0 行目に「C o」とあるを「C e」に補正する。
  - (4) 第20 頁第19 行目末尾に次文を加入する。

「なお一部のM (S b , S n 等) を除き、M の報 加量は凡そ3 %以内が好ましくA 1 は 0 . 1 ~ 3 % (特に 0 . 2 ~ 2 %) が好ましい。」

<u> 1</u>

昭和59年2月28日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1 事件の表示 \*

昭和58年特許顧第140590号

(昭和58年8月2日出顧)

2 発明の名称

永久醛石

3 補正をする者

事件との関係 出願人

氏名 住友特殊金属株式会社

4 代理人

学105 東京都港区選新第1丁目12番6号 富士アネックスピル4監電額(03)508-0295

住所 氏名

(8081) 并 建士加 藤 朝



5 補正命令の日付

自発

6 補正の対象 明趣者の発明の詳細な説明の標

7 補正の内容

別紙の通り

## 手統補正審(略)

昭和59年11月2日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1.事件の表示

昭和58年特許顧第140590号

(昭和58年8月2日出願)

2.発明の名称

永久磁石

3.補正をする者

事件との関係 特許出願人

氏名

**化友特殊金属株式会社** 

4.代理人

供所 氏名

〒105 東京都港区出新版1丁目12 番5 号 富士アネックスビル(階電路(03)508-0295

\_\_\_\_\_

(8081) 弁理士加 藤 朝 遺



5.補正命令の日付 自発

6.補正により増加する発明の数 なし

7 補正の対象

明細奪の「発明の詳細な説明」の欄

8、補正の内容 別紙の通り

方式



- I 、明細書の「発明の詳細な説明」の概を次の通り補正する。
  - (1) 明細書第8頁第12行、「36」を 「40」に補近する。
  - (2) 阿第14頁第13~14行、「38.4MGOe(後述接3、No.19)」を「43.2MGOe(後述接2、No.22)」に 補正する。
  - (3) 同第15頁、第5行末尾に次文を挿入する。

「(但しSmは高価であり、1 H c を降下させるのでできるだけ少ない方が好ましく、 L a は不統物として希土類金属中によく含まれるがやはり少ない方が好ましい。)」

- · (4) 阿第24頁、接2-(1)を懸竹の要2 - (1)と差替える。
- (5) 同第24頁と第25頁の間に第24-1。 頁として下配表2-(2)を加入する。

表 2-(2)

No.	組成	iHo(kOe)	Br(kC)	(SH) max (MGOe)
22	Fe-78-14.25Md-0.26Dy	11.4	- 13.4	43,2
23	Fe-7B-14Md-0.5Dy	13.2	13.1	41.4
24	Fe-78-13.75Nd-0.25Dy	12.4	13.2	41.8
25	Fe-78-13.5Nd-0.5Dy	12.0	13.3	42.0
28	Fe-78-0.5Ce-13.5Nd-0.5Dy	11.6	13.1	41.1
27	Fe-7B-1Pr-13.5Md-0.25Df	11.8	13.2	40.8

. 表 2-(1)

No.	組成	iHc(kOs)	Br(kQ)	(BH)wax (NGOe)
* 1	Fe-88-15Md	11.4	12.3	34.0
2	Fe-8B-14.9Kd-0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe-8B-14.8Kd-0.2Dy	12.0	12.6	38.2
1	Fe-88-14.8Nd-0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-8B-14.2M4-0.8Dy	16.1	12.0	- 34.2
В	Fe-8B-13.8Md-1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe-88-13.5Md-1.5Dy	18.8	11.7	31.5
8	Fe-88-12Md-3Dy	> 20	11.4	30.3
8	Fe-88-13.5Nd-1.5Ho	13.8	11.95	33.8
10	Fe-8B-13.5Nd-1.5Gd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8B-13.5Nd-1.57b	18.3	11.3	33.2
12	Fe-8B-13.5Md-1.5Er	12.8	11.5	81.0
13	Fe-8B-13.5Nd-1.5Yb	13.1	12.3	35.0
14	Fe-8B-6Nd-7Pr-1.5Dy	16.3	11.2	25.2
16	Fe-10B-13Pr-1.5Dy	17.8	10.5	28.1
18	Fe-108-10Nd-3Ce-2Dy	11,8	10.2	24.3
17	Fm-108-11Nd-2La-1Dy-1Gd	12.2	10.7	25.5
*18	Fe-3.58-15Md-3Dy	5.8	9.2	18.5
*18	Fe-108-9.5Md-2Dy	< 5	< 5	< 5
*20	Fe-10B-30Md-1.5Dy	13.0	< 5	< 5
*21	Fe-30B-15Md-2Dy	12.2	< 5	۷ 5

# 平成 3, 2, 06 整行

手統補正礎

平成2年8月2日

特許庁長官 植松 敏 殿

1 事件の表示

平 3. 2. 8発行 号(特開昭

19 日

号掲載) につ

2 月

庁内整理番号

昭和58年特許願第140590号 (昭和58年8月2日出願)

2 発明の名称

永久磁石

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称

住友特殊金属株式会社

4 代理人

住所 〒105 東京都港区四新橋 1 丁目12番 8 号

西新橋中ビル5階

電話(03)508-0295

氏名 (8081)弁理士 加 薩 朝 ;

6 補正により増加する発明の数

なし

が 補正の対象

明細書全文

7 補正の内容

別紙の通り



### 明 細 害(全文訂正)

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

いては特許法第17条の2の規定による補正があっ

識別

記号

303

140590

D-7047-4K

H-7303-5E

H01F 1/04

昭和 58 年特許願第

H01F 1/053

C22C 38/00

Int. C1.

60-32306 号, 昭和 60 年

たので下記のとおり掲載する。

公開特許公報 60-324

# 1. 発明の名称

永久雖石

# 2. 特許請求の範囲

(i) 下記R1 と下記R2 の和をR(希土類元素) としたとき、原子百分比でR1 0.05~5%, R12.5~20%, B4~20%, 残部Peから成る磁気 異方性焼結永久磁石;

但し、R1 は、Dy、Tb、Gd、Ho、Er、Ta、Ybの内一種以上、R2 はNdとPrの一種以上、又はNdとPrの合計が80%以上で残りがR1 以外のYを包含する希土類元素の少なくとも一種。

(2) 下記R1 と下記R2 の和をR(希土類元業) としたとき、原子百分比でR10.05~5%. R 12.5~20%. B4~20%. 下記の所定%以下の 添加元素Mの一種以上(但し、Mとして二種以上 の前記添加元素を含む場合は、M合量は当該添加 元素のうち最大値を有するものの原子百分比以 下),及び残部Feから成る磁気異方性機結永久磁 石;

但し、Riは、Dy、Tb、Cd、Ho、Er、Tm、Ybの内一種以上、RiはNdとPrの一種以上、又はNdとPrの合計が80%以上で残りがRi以外のYを包含する新土類元素の少なくとも一種であり、添加元素Mは下記の通り:

Ti	3%.	Ζr	3.3%,
H C	3,3%,	Cr	4.5%,
a K	5 %,	N 1	8%,
Ta	7%,	Сe	3.5%,
S n	1.5%.	Sb	1%,
B 1	5%,	Mo	5.2%,
Nb	9%,	<b>N</b> E	5%,
v	5.5%,	w	5%.

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は高価で資源稀少なコパルトを全く使用 しない、希土類・鉄系高性能永久磁石材料に関す る。

永久磁石材料は一般家庭の各種電気製品から、 自動車や通信器部品、大型コンピュータの周辺領 来機まで、幅広い分野で使われるきわめて重要な 電気・電子材料の一つである。近年の電気、電子 機器の高性能化・小型化の要求にともない、永久 磁石材料もまた性能化が求められている。

希土類コバルト磁石のような高性能磁石がもっ と広い分野で安価に、かつ多量に使われるように なるためには高価なコバルトを含まず、かつ希土

元素を用いたNdFe及びPrFeの超急冷リポンがHc-7.5 kOeを示すことを報告している。しかし、 Brは 5 kG以下で (BH) max は 3 ~ 4 MGOeを示すにす ぎない (Appl. Phys. Lett. 37, 1980, 1098, 」. Appl. Phys. 53. (3) 1982, 2402~2406)

このように、予め作成したアモルファスを無処理する方法と超急冷法の二つが、希土類・鉄系 磁石を得る最も有望な手段として知られていた。

しかし、これらの方法で得られる材料はいずれ

も薄膜又は薄帯であり、スピーカやモータなどの一般の磁気回路に用いられる磁石材料ではない。 さらに、クーン(N.C. Kooa)等は Laを加える ことによって重希土類元素を含有した Fe B 系合

企の超急冷リボンを得て、(Fea. at Bo. it) a. 9 Tbo. os Lao. os の租成のリボンを無処理すること により、Hc-9kOe に達することを見い出した(Br-5 kG・Appl. Phys. Lett. 29(10), 1981, 840-842)。

カバコワ(L. Kabacoff) 等はFeB系合金でアモルファス化が容易になることに注目し、(Pec.s

類金属として鉱石中に多量に含まれているネオンムやブラセオジウムのような整希土類を中心成分とすることが必要である。

このような希土類コパルト磁石に代る永久砥石材料の試みは、まず希土類・鉄二元系化合物についてなされた。

新土類・鉄系化合物は希土類コバルト系化合物と比べて存在する化合物の種類が少なく、また一般的にキュリー点も低い。そのため、希土類コバルト化合物の磁石化に用いられている鋳造法や粉末冶金的手法では、希土類鉄系化合物においては、従来いかなる方法も成功していない。

クラーク (A.E. Clark) はスパックしたアモルファス Tb Fe2 が 42% で 30 k0e の高い保健力 (Hc)を有することを見い出し、  $300\sim 350\%$  で無処理することによって、室温で 8c=3.4k0e 、最大エネルギー 積 ((BH) max) = 7 MG0e を示すことを見い出した (App1、Phys、Lett、23(11)、1973、842-845)。

クロート(J. J. Croat) 等はNd. Prの軽希土類

B<sub>0.2</sub>)<sub>1-X</sub> P<sub>FX</sub> (X=0~ 0.3原子比)の組成の 超急冷リポンを作成したが、室温でのHcは数0e のレベルのものしか得られなかった (J. Appl. Phys. 53(3) 1982, 2255 ~ 2257)。

にれらのスパッタリングによるアモルファスな 膜及び超急冷リボンから得られる磁石では、 神法的な制約を受け、それ自体として一般の 強法的な制約を受け、それは ではなま用す能な実用永久ではなる石の は来のフェアイトや希土類コバルト 破石石の はまの形状・寸法を有するバルク永薄膜及び を記したができない。また、スパッタ薄膜及び を記しまする。 ないがはいずれも本質上等方色である の磁気特性は低く、これらから高性的の 破気の を表えな破石を得ることは、 事実上不可能であ

最近、永久磁石はますます過酷な環境 - たとえば、磁石の薄型化にともなう強い反磁界、コイルや他の磁石によって加えられる強い遊磁界、これらに加えて機器の高速化、高負荷化により高温度の環境 - にさらされることが多くなり、多くの用途において、特性安定化のために、一層の高保磁

平成 3, 2,08 発行

力化が必要とされる。(一般に永久磁石の IRcは 温度上昇にともない低下する。そのため室温にお ける iNcが小さければ、永久磁石が高温度に驚さ れると減磁が起こる。しかし、室温における INc が十分高ければ実質的にこのような減磁は起こら ない。)

フェライトや新土類コバルト磁石では、高保磁力化を図るため、添加元素や異なる組成系を利用しているが、その場合一般に飽和磁化が低下し、(BH)max も低い。

本発明はかかる従来法の欠点を解消した新規な 永久雖石ないし磁性材料を提供することを基本的 目的とする。

かかる観点より、本発明者等は先にR-Fe 二元系をベースとして、キュリー点が高く、且つ 室温付近で安定な化合物磁石を作ることを目標 とし、多数の系を探った結果、特にFeBR系化合 物及びFeBRM系化合物が磁石化に最適である ことを見出した(特願昭57-145072、特願昭57-200204)。

### 94878).

本発明はさらに、前述のFeBR及びFeBRM系 磁石において得られる同等又はそれ以上の最大エ ネルギー額(BH) max を保有したままで iHcを向上 せしめることを具体的目的とする。

本発明によれば、RとしてNdやPrなどの軽希土類を中心としたFeBR及びFeBRM系離石に、Rの一部として重希土類を中心としたR」としてDy、Tb、Gd、Ho、Er、Ta、Ybの少なくとも一種を含することによって、FeBR系、FeBRM系において高い(BH)aax を保有したまま Illeを飛躍的に向上せしめた。

即ち、本発明による永久 磁石は次の通りである。

PeBR系において、下記希土類元常R1 と軽希土類元素R2 の和をRとしたとき、原子百分比でR1 0.05~5%、R12.5~20%、B4~20%、残部Peより成る磁気異方性焼結永久磁石;

但し、R: はDy. Tb, Gd, Ho. Br, Ta, Ybの内一種以上、R: はNdとPrの一種以上, 又はNdとPr

ここでRとはYを包含する希土類元素の内, 少なくとも一種以上を示し、特にNd, Prの軽着土 類元素が窺ましい。Bはホウ素を示す。MはTi, Zr, Mf, Cr. Mn. Ni. Ta. Ge, Sn. Sb, Bi, No, Nb, Al. V, Wの内から選ばれた一種以上を示 す。

このFeBR系磁石は実用に十分な 300℃以上のキュリー点を有し、且つ、R~Fe二元系では従来成功していなかったフェライトや希土類コバルトと同じ粉末冶金的手法によって得られる。

またRとしてNdやPrなどの資源的に豊高な軽が 土類元素を中心組成とし、高価なCoやSeを必ずし も含有せず、従来の新土類コバルト磁石の最高特 性((Bil) max = 31MGOe) をも大幅に越える(Bil) max 40MGOe以上もの特性を有する。

さらに、本発明者らはこれらFeBR系系、FeBRM系化合物磁石が従来のアモルファス海膜や超急冷リボンとはまったく異なる結晶性のX線回折パターンを示し、新規な正方晶系結晶構造を主相として育することを見出した(特級昭58~

の合計が80%以上で、残りがR:以外のYを包含する希土額元素の少くとも一種。

FeBRM系において下記R1 とR2 の和をRとしたとき、原子百分比でR1 0.05~5%、R12.5~20%、B4~20%、下記の所定%以下の添加元素Mの一種以上(但し、Mとして二種以上の前記添加元素を含む場合は、M合量は当該添加元素のうち最大値を有するものの原子百分比以下)、及び幾部Faより成る磁気異方性烧結磁石;

但し、Ri は、Dy、Tb、Cd、Ho、Br、Ta、Ybの内一種以上、Ra はNdとPrの一種以上、又はNdとPrの合計が80%以上で、残りがRi 以外のYを包含する希土類元素の少くとも一種であり、添加元素Mは下記の通り:

T i	3%,	Ζr	3.3%
H f	3.3%,	Сг	4.5%
H a	5%,	NI	6 %,
Ta	7%,	Сe	3.5%
Sn	1.5%.	S b	1 %,
Вi	5 96.	Ma	5 296

平成 3, 2, 08 発行

Nb 9 %, A2 5 %.

v 5.5%, W 5%.

また、最終製品中には下記の数値以下の代表的な不純物が含有されてもよい:

Cu 2 %, C 2 %.

P 2 %, Ca 4 %,

Mg 4 %, O 2 %,

Si 5 %, S 2 %,但し,

不純物の合計は5%以下とする。

これらの不純物は原料または製造工程中に混入することが予想されるが、上記銀界量以上になると特性が低下する。これらの内、SIはキュリー点を上げ、また耐食性を向上させる効果を有するが、5%を魅えると illcが低下する。Ca、MgはR原料中に多く含まれることがあり、また illcを地す効果も有するが、製品の耐食性を低下させるため多量に含有するのは望ましくない。

上記組成による永久磁石は、最大エネルギー積(BH)max 20MGOe以上を有したまま、保磁力 1Hc 10x0e 以上を有する高性能磁石が得られる。

以上のことから、本発明者等はPeBR成分系を中心に更に詳しい検討を行った結果、希土類元素中のDy、Tb. Gd、Ho、Er、Tm、Ybの一種以上と、NdやPrなどの軽希土類元素等を組合せることによって、従来PeBR系磁石では得られなかった高い保磁力を得ることができた。

更に、本発明による成分系では、 illcの増大のみならず、減磁曲線の角形性の改善、即ち(Bil) max の一層増大の効果をも具備することが判った。

なお本発明者等はFeBR系磁石の iHcを増大させるために様々の検討を行った結果、以下の方法が有効であることを既に知った。即ち、

- (1) R又はBの含有量を多くする。
- (2) 添加元素 M を加える。 (Fe B R M 系破石) しかしながら、R 又は B の含有量を増加する方法 は、各々 1 H cを増大するが、含有量が多くなるに つれて B r が低下し、その結果 (B H) a ax の値も低く なる。

また、添加元素Mも illc増大の効果を有する

以下に本発明をさらに詳述する。

Fe B R 系磁石は前述の通り高い (BH) max を有するが、 i H c は 従来の 高性 能磁石の 代表である S m 2 C o 17 型磁石と 同等程度 (5~10 k 0 e) であった。

これは強い減磁器を受けたり、温度が上昇することによって減磁されやすいこと、即ち安定性が良くないことを示している。磁石の iHcは一般に温度上昇と共に低下する。例えば前述の30HGOe級のSm2 Cory 型磁石やFeBR系磁石では 100℃ではおよそ5kOe 程度の値しか保有しない。(表 4)

電算機用磁気ディスクアクチュエータや自動車用モータ等では強い減磁界や温度上昇があるため、このような illcでは使用できない。高温においても尚一層の安定性を得るためには室温付近での illcの値をもっと大きくする必要がある。

また、室温付近においても、磁石の時間経過による劣化(経時変化)や衝撃や接触などの物理的な攪乱に対しても一般的に illcが高い方が安定であることがよく知られている。

が、添加量の増大につれて(BH)max が低下し飛躍 的な改善効果には繋がらない。

本発明の永久磁石においては、重希土類元素 R:の含有と、R2としてNd、Prを主体とすることと、さらにR。Bの所定範囲内の組成とに基づ き、特に、時効処理を施した場合の iHcの増大が 顕著である。即ち、上記特定の組成の合金からな る疑気方性焼結体に時効処理を施すと、Brの値 を損ねることなく iHcを増大させ、さらに緩び等 を損ねることなり、その効果は顕著である。 またはそれ以上となり、その効果は顕著しまり、 またはそれ以上となり、その効果は顕著しまる。 なお、R、Bの範囲と、(Nd+Pr)の量を規か またことにより、時効処理的におけるR:1の所定 10k0e 以上が達成され、R内におけるR:1 の所定 の含有により時効処理の効果がさらに著しく付加 される。

即ち、本発明によれば(BH)max 20MCOc以上を保有したまま、 iBc10kOc 以上で示される十分な安定性を兼ね備え、従来の高性能磁石よりも広範な用途に適用し得る高性能磁石を提供する。

(BH) max , 1Hcの最大値は各々43.2MCOe(後述表 2 , No. 22), 20 kGe 以上(表 2 , No. 8 , 表 3 , No. 14 , 22 , 23)を示した。(ここで、 1Hc 2D kOe 以上とは、通常の電磁石タイプの減磁特性試験器では、測定できなかったためである。)

本発明の永久磁石に用いるRは、R1とR2の和より成るが、RとしてYを包含し、Nd、Pr、La、Ce、Tb、Dy、Ho、Er、Eu、Sa、Gd、Pa、Ta、Yb、Luの希土類元素である。そのうちR1は、Dy、Tb、Gd、No、Er、Ta、Ybの七稜のうち少なくとも一種を用い、R2は上記七種以外の希土類元素を示し、特に軽希土類の内NdとPrの合計を80%以上包含するものを用いる。(但しSuは高価であり、1Hc を降下させるのでできるだけ少ない方が好ましく、Laは不純物として希土類金属中によく含まれるがやはり少ない方が好ましい。)

これらRは純希土類元素でなくともよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避な不純物(他の希土類元素Ca, Hg, Fe, Fi, C, O等)を含有するもので差支えない。

R」の母は上述Rに置換することによって捉えられる。R」母は表2、No.2に示すように僅か0.1%の置換でもHcが増加しており、さらに減強出線の角形性も改善され(BH)max が増加していることが判る。R」 最の下限値は iHc増加の効果と(BH)max 増大の効果を考慮して0.05%以上とする(第2 図参照)。R」 量が増加するにつれて、 iHcは上昇していき(表2、No.2~8)、(BH)max は 0.4%をピークとしてわずかずつ減少するが、例えば3%の置換でも(BH)max は30MGOe以上を示している(第2 図参照)。

安定性が特に要求される用途には Illeが高いほど、すなわちR」多く含有する方が有利であるが、しかしR」を構成する元素は希土類鉱石中にもわずかしか含まれておらず、大変高価である。従ってその上限は5%とする。B量は、4%以下になると illeが10 kOe以下になる。またB量の増加もR量の増加と同じく Illeを増加させるが、Brが低下していく。(BH)max 20MGOe以上であるためにはB20%以下が必要である。

B(ホウ素)としては、純ポロン又はフェロポロンを用いることができ、不純物としてAC、Si、C等を含むものも用いることができる。

本発明の永久磁石は、既述のRをR」とR2の合計として原子百分比でR1 0.05~5 %、R12.5~20%、B4~20%、残部Feの組成において保磁力 1 ll c約10k0e 以上、残留磁束密度Br 9 kG以上、最大エネルギー積(Bll) max 20HC0e以上の高保磁力・高エネルギー積を示す。

R: 0.2~3%, R13~19%, B5~11%, 残 部 Feの 組成は最大エネルギー 稜 (BII) ■ ax 30 MGDe以 上を示し、好ましい範囲である。

また、Ry としてはDy. Tbが特に望ましい。

Rの量を12.5%以上としたのは、Rがこの最よりも少なくなると本系合金化合物中にFeが折出して保磁力が急激に低下するためである。Rの上限を20%としたのは、20%以上でも保磁力は10 kOe以上の大きい値を示すがBrが低下して(BH) a a x 20MGOe以上に必要なBrが得られなくなるからである。

添加元素Mは illcを増し、繊維曲線の角形性を増す効果があるが、一方その添加量が増すに従い、Brが低下していくため、(Bli) max 20MGOe以上を育するにはBr 9 kG以上が必要であり、添加量の各々の上供は先述の値以下と定められる。 2 種以上のMを添加する場合のM合計の上限は、実際に添加された当該M元素の各上限値のうち最大値を有するものの値以下となる。例えばTi、Ni、Nbを添加した場合には、Nbの 9 %以下となる。Mとしては、V、Nb、Ta、Mo、W、Cr、ALが好ましい。

本発明の永久磁石は焼結体として得られ、その平均結晶粒径は、FeBR系において 1~80㎞の範囲にあることが重要である。焼結は 800~1200℃の温度で行うことができる。時効処理は焼結後 850℃以上当該焼結温度以下、好ましくは 450~ 800℃で行うことができる。焼結に供する合金粉末は 6.3~80 ㎞ (好ましくは 1~40㎞、特に好ましくは 2~20 ㎞) の平均位度のものが適当である。これらの焼結条件等については、すでに同一出願人の出願に

平成 3, 2, 08 発行

係る特顧昭58- 88372号。58- 90038号に開示されている。

以下本発明の機構及び効果について実施例に 従って説明する。試料はつぎの工程によって作成 した。

(1)合金を高周彼溶解し、水冷銅路型に鋳造、出発原料はFeとして純度 93.9%の電解鉄、Bとしてフェロボロン合金(ig.38%B、 5.32%M。 0.74% S1、 0.03%C、残部Fe)、Rとして純度 99.7%以上 (不純物は主として他の希土類金属)を使用。

(2)粉砕 スタンプミルにより35メッシュスルーまでに粗粉砕し、次いでボールミルにより3時間 欲粉砕(3~10四)。

(3) 磁界 (10k0e) 中配向・成形 ( 1.5t/diにて加圧)。

(4) 旅結 1000~1200℃ 1時間 Ar中, 旋結後放冷。

得られた試料を加工研摩後, 世雄石型の磁石特性 試験によって磁石特性を調べた。 実施例 1 .

大に伴い iHeへの効果を増す。Gd(Na 10)、Ho(Na 9), Tb(Na 11), Br(Na 12)。Yb(Na 13)等も同様の効果を有するが、Dy, TbはHe増大に効果が特に顕著である。R1 の内, Dy, Tb以外の元素も10 kOsを十分に超える iHeを有し、高い(BH) max を有する。(BH) max ≥ 80 MGOe級で、これほどの高い iHeを有する磁石材料はこれまでにない。

第3図に典型的な IHcを有する 3 % Dy (表 2 , Na 8 ) の減磁曲線を示す。 Fe-B-Nd系の例 (表 2 , Na \* 1 ) に比べて IHcが十分高くなっている様子が判る。

第 4 図には本発明によって得られた Fe-8 B-13.5 Nd-1.5 Dy (表 2 , № 7 ) の 20 ℃ 及び 100℃ の B-H 減 磁 曲 線 を 示 す 。

第1図の36MCOa級希土類コバルト礁石の減磁曲 線と比較すると第4図の本発明合金の場合は第2 象限においてB - Hカーブは 100℃でもほぼ直線 のまま推移している。これは、B - Hカーブが パーミアンス係数(B / H) = 1付近で配折して Rとして、Ndと他の希土類元素とを組合せた合金を作り、上記の工程により磁石化した。 結果を表1に示す。希土類元素Rの中でも、Na 6~9に示すようにGd、Bo、Er、Yb等、 IHc改善に特に顕著な効果を有する元素が存在することが判った。なお、Na\*1~\*5は比較例を示す。

Nd、Prを中心とした軽希土類元素に、実施例 1 で挙げた希土類の種類及び含有量をもっと広汎に 選び、前述の方法で融石化した。さらに、一層の iHe増大効果を持たせるため、 600~ 700℃× 2 時間、Ar中において熱処理を施した。結果を表 2

表 2 、 Na \* 1 は 沿 土 類 と して N d だ け を 用 い た 比 較 例 で あ る 。 Na 2 ~ 8 は Dyを N d に 置 換 し て い っ た 場 合 を 示 す 。 Dy 昼 の 増 加 に 伴 な い I H c は 次 第 に 増 大 し て ゆ く が (B H) max は 0.4 % Dy の あ た り で 最 高 値 を 示 す ( 第 2 図 参 照 ) 。

第2 図(模軸 log スケール)によれば、Dyは 0.05%から効果を示し始め、 0.1%, 0.3%と増

いる第1図の希土類コバルト磁石の例に比べて、 20℃においても、 100℃においても外部からの減 磁界等に対してより安定であることを示す。

さらにこの2種類の磁石の安定性を具体的に比較するため、パーミアンス係数(B/H)が0.5、2、4付近の試料を作成して、着磁後大気中で100℃1時間の条件で暴露テストを行ない、 室温に戻して減磁確率を測定した。結果を第5図に示す。

本発明磁石は従来磁石と比較して十分な安定性を有することが示される。

一般に雖石を高温に暴落してその減強の様子を 関る方法は、 室温での安定性 (経時変化) の加速 テストの一方法としても知られており、この結果 より、本発明磁石は室温でも十分な安定性を有し ていることが予想される。

爽施例3.

然加元素Mとして、純皮99%のTI, No. Bi, No. Sb. Ni, Ta, Sn. Ge, 98%のW, 99.9%の Al, 95%のHf, またVとして81.2%のVを含む

フェロバナジウム, Nbとして 67.6% の Nbを含む フェロニオブ、 Crとして 61.9% の Crを含むフェロ クロムおよび Zrとして 75.5% の Zrを含むフェロジ ルコニウムを使用した。

これらを前記と同様の方法で合金化し、さらに 500~ 100℃で時効処理を行なった。結果を表 3 に示す。

FeBR系に添加元業Mを加えたFeBRM系合金 についても、本発明は十分に ille増大の効果を 持つことが確かめられる(例えば、表3、 Na.15と 29、Na.18と30、Na.13と31とを比較)。なお一部の M (Sb, Sn等) を除き、Mの添加量は凡そ3%以 内が好ましく从は 0.1~ 3% (特に 0.2~ 2%) が好ましい。

(以下余白)

表 2 - (1)

150	-45	i il c	Br	(BH)max
No.	組 成	(k0e)	(kG)	(MG0e)
* 1	Fe- 8 B - 15Nd	11.4	12.3	34.0
2	Fe- 8 B-14.9Nd- 0.1Dy	11.8	12.4	35.0
3	Fe- 8 B-14.8Nd- 0.2Dy	12.0	12.8	36.2
4	Fe- 8 B-14.6Nd- 0.4Dy	12.8	12.7	38.0
5	Fe-8 B-14.2Nd- 0.8Dy	16.1	12.0	34.2
6	Fe- 8 B-13.8Nd- 1.2Dy	18.0	11.5	31.3
7	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy	18.8	11.7	31.5
8	Fo- 8 B-12Nd- 3 Dy	> 20	11.4	30.3
9	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Ho	13.8	11.95	33.8
10	Fe-8B-13.5Nd- 1.5Gd	13.8	11.75	32.1
11	Fe-8 B-13.5Nd- 1.5Tb	18.3	11.3	33.2
12	Fe-8B-13.5Nd-1.5Er	12.8	11.5	31.0
13	Fe-8 B-13.5Nd- 1.5Yb	13.1	12.3	85.0
14	Fe- 6 B - 6 Nd- 7 Pr- 1.5Dy	18.8	11.2	25.2
15	Fe-10B-13Pr- 1.5Dy	17.6	10.9	26.1
18	Pe-10B-10Nd-3Ce-2Dy	11.8	10.2	24.3
17	Fe-10B-11Nd-2La-1Dy-1Gd	12.2	10.7	25.5
<b>*</b> 18	Fe- 3.5B-15Nd-3Dy	5.6	9.2	18.5
<b>#</b> 19	Fe-10B- 9.5Nd-2Dy	< 5	< 5	< 5
<b>‡</b> 20	Fe-10B-30Nd- 1.5Dy	18.0	< 5	< 5
<b>*</b> 21	Fe - 30 B - 15Nd - 2 Dy	12.2	< 5	< 5

No.	組成	iHc	Br	(BH) max
		(k0e)	(kG)	(MGOe)
1 *	Fe- 8 B-15Nd	7.8	12.1	32.1
* 2	Fe-88-14Md-2Y	8.8	11.9	8.18
* 3	Fe-88-10.5Nd-4.5Ce	5.7	10.7	22.4
* 4	Fe- 8 B-10.5Nd- 4.5Pr	8.9	11.4	25.9
<b>*</b> 5	Fe- 8 B-14Nd-1Sm	5.4	12.3	27.0
6	Fe- 8 B-10.5Nd- 4.5Yb	10.4	11.7	27.4
7	Fe- 8 B-10.5Nd- 4.5Er	9.8	10.6	25.8
8	Fe- 8 B-10.5Nd- 4.5Gd	11.4	10.3	25.C
9	Pe-8B-10.5Nd-4.5lio	14.3	10.1	23.9

\* 本発明でない合金

表 2 - (2)

No.	組成	iHc (k0e)	Br (kG)	(BH) max (MGOe)
22	Fe- 7 B-14.25 Nd-0.25Dy	11.4	13.4	43.2
23	Fe- 7 B-14Nd→ 0.5Dy	13.2	13.1	41.4
24	Fo- 7 B - 13.75Nd-0.25Dy	12.4	13.2	41.8
25	Fe- 7 B-13.5Nd- 0.5Dy	12.0	13.3	42.0
26	Pe- 7 B- 0.5Ce-13.5Md- 0.5Dy	11.6	13.i	41.1
27	Fe- 7 B - 1 Pr-13.5Nd-0.25Dy	11.8	13.2	40.8

表 3 - (1)

No.	組 成	1 H c	Br	(Bil)max
		(k0e)	(kG)	(MCOe)
1	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy	18.6	11.7	81.8
2	Pe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy-1Ti	17.2	11.8	32.1
3	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Zr	13.9	11.5	31.8
4	Fe- 8 B-18.5Nd- 1.5Dy- 1 Hf	13.0	11.9	30.0
5	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Cr	17.8	11.2	29.5
8	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Mn	17.6	11.1	28.6
7	Pa- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Ni	12.4	11.3	30.0
8	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy-1 Ta	18.6	11.0	31.4
9	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Ge	15.6	11.3	29.7
10	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Sn	12.8	10.7	26.7
11	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Sb	17.3	9.8	21.5
12	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 Bi	12.8	11.6	31.2
13	Pe-8 B-13.5Nd- 1.5Dy-1 No	17.8	11.5	30.7
14	Fe-88-13.5Nd-1.5Dy-1Nb	> 20	11.8	32.3
15	Pe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1A@	19.4	11.9	31.4
16	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 V	18.7	11.5	31.0
17	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 W	19.0	11.4	30.6
81	Fe-88-12.5Nd- 1.5Dy-1 Nb	17.4	11.9	33.0
19	Pe- 7 B-13.5Nd- 0.4Dy- 1 Nb	12.8	12.8	38.4
20	Fe- 7 B - 12.5Nd - 1.5Dy - 1 Nb	L6.9	12.3	35.4

		1 H c	Br	(Bil) max
No.	組 成	(k0e)	(kG)	(XCOe)
21	Fe-8 B-11.5Nd- 1.5Dy-1 Nb	16.3	12.2	34.8
22	Fe- 7 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 A2	> 20	11.2	30.2
23	Fe- 7 B-14.5Nd- 1.5Dy- 1 Nb	> 20	11.3	30.8
24	Fe- 7 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 V	17.9	11.65	32.4
25	Fe-8B-13.5Nd-1.5Dy-1W	18.8	11.45	31.4
26	Fo- 7 B-16.2Nd- 0.8Dy- 1 Nb	17.2	11.0	28.6
27	Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy- 1 SI **	13.6	11.5	30.8
28	Fe-8B-13.5Nd- 1.5Dy-1 S#	14.0	12.1	34.2
<b>*</b> 29	Fe- 8 B-15Nd- 1 A2	11.8	11.7	31.2
<b>‡</b> 30	Fe- 8 B - 15Nd- 1 Nb	12.2	11.9	32.7
<b>*</b> 31	Fe- 8 B - 15Nd - 1 Ho	12.0	11.9	33.8

注: \*\*はM以外の元条

表 4

ļ	零 温 (22℃)		100°C	
1	iila (kOa)	(BH) max (MGOe)	í∤ic (k0e)	(Bil)max (MGOe)
RCo (2-17型) 磁石	6.2	29.3	5.2	26.4
Pe- 8 B-15Nd	11.4	34.0	5.6	26.8
Fe- 8 B-13.5Nd- 1.5Dy	18.6	31.5	9.8	27.0

以上、本発明はCoを必須としないPeペースの安価な合金で高残留磁化、高保磁力、高エネルギ役を有する磁気異方性焼結体永久磁石を実現したもので、工業的にきわめて高い価値をもつものである。さらに、Rとしては工業上入手し易い希土類元素たるNd、Pr等を主体として用いることができる点で本発明は極めて有用である。

### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、R - Co磁石のB - H 減磁曲線(20 で、 100で)をパーミアンス係数 B / H と共に 示すグラフ、第 2 図は、本発明の一実施例に おいて Dyで Ndを競換した場合の iHc (kOe)及び (BII) max (HGOe)の変化を示すグラフ(微値 log スケール、x はDyの原子%)、第 3 図は、本発明磁石の減磁曲線を示すグラフ、第 4 図は、本発明磁石のB-H減磁曲線(20℃、 100℃)をパーミアンス係数 B / H と共に示すグラフ、第 5 図は、本発明磁石とSm2 Coir 型磁石を大気中 100℃×1 hr 暴路後、室温に戻した時の減磁率を示すグラフ(機幅パーミアンス係数 B / H、log スケール)、を失々示す。

出願人 住友特殊金属株式会社代理人 弁理士 加 穰 朝 道